

**А.Ю. БРОВИН**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**С.А. САМОЙЛЕНКО**, канд. техн. наук, ХГУПТ,  
**И.Д. РОЙ**, канд. техн. наук, НФАУ, Харьков

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКСИДНОГО КОБАЛЬТ–ТИТАНОВОГО АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Досліджено перебіг сумішених електродних процесів розряду  $\text{Cl}^-$  і  $\text{OH}^-$  на запропонованому комбінованому  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноді. Доведено високу електрохімічну активність і селективність запропонованих анодів щодо реакції виділення  $\text{Cl}_2$ . Встановлено, в розведених розчинах  $\text{NaCl}$  вихід за струмом хлору на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покритті більш ніж на ОРТА на 3 – 4 %.

The combined discharge electrode processes of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{OH}^-$  on combined  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -electrode is researched. High electrochemical activity and selectivity of anodes concerning reaction of evolution  $\text{Cl}_2$  is shown. It is positioned, that in dilute solutions  $\text{NaCl}$  a yield behind a current of chlorine on  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -covering more than on ORTA on 3 – 4 %.

**Введение.** Процессы электролиза хлоридных растворов находят широкое применение в различных областях хозяйственной деятельности. В последние десятилетия распространение получили локальные генераторы растворов «активного хлора». Получение растворов гипохлорита натрия прямо у потребителя в нужных ему количествах позволяет отказаться от использования традиционного хлорсодержащего дезинфицирующего агента – хлорной извести. Традиционно, в качестве анодного материала для электролиза растворов хлоридов используются графит, оксидные рутениево–титановые аноды (ОРТА) или платина [1, 2]. Для создания доступных по стоимости и эффективных конструкций локальных генераторов растворов активного хлора требуются новые анодные материалы. Новые аноды должны обладать высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к целевому процессу и относительно невысокой стоимостью. Совокупностью необходимых свойств обладают многослойные металлоксидные системы с каталитически активным покрытием на основе оксидов переходных металлов [3]. Настоящее исследование посвящено изучению электрокаталитических свойств весьма перспективных в плане практического применения оксидных кобальт–титановых систем.

**Методики.** Нами предложен оксидный кобальт–титановый анод, активный слой которого представляет собой композицию оксидов кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$

и титана  $\text{TiO}_2$ , нанесенную на титановую основу с  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -подслоем [4]. Структура  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода приведена на рис. 1.

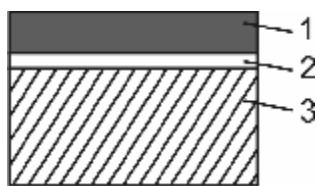


Рис. 1. Схема оксидного кобальт-титанового анода:

- 1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  – каталитически активный оксидный кобальт-титановый слой,
- 2 –  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  – оксидный рутениево-титановый подслои,
- 3 – титановая токопроводящая основа

Для формирования композиционного оксидного слоя использовался метод термического разложения солей соответствующих металлов.

Исследования электрокаталитической активности и селективности предложенного анода проводили в условиях максимально приближенных к тем, что имеют место при электрохимическом синтезе растворов активного хлора, т.е. в условиях бездиафрагменного электролиза раствора  $\text{NaCl}$  с концентрацией  $100 - 120 \text{ г/дм}^3$ . Концентрацию продуктов электролиза определяли титрометрическим анализом. Выделяющиеся газы разделялись, объем газов измерялся, приводился к нормальным условиям и рассчитывался выход по току кислорода и водорода [5]. На основании полученных данных были построены суммарные и парциальные поляризационные кривые образования  $\text{NaClO}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .

**Результаты эксперимента и обсуждение.** Суммарные и парциальные поляризационные кривые выделения хлора и кислорода на ОРТА и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покрытии приведены на рис. 2.

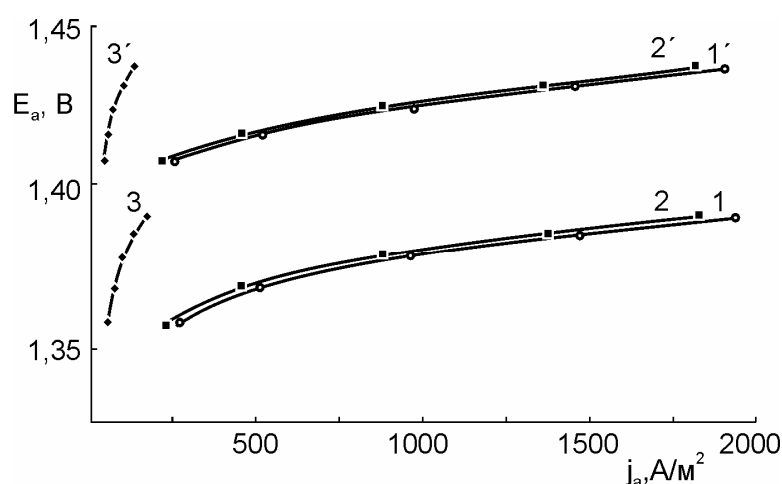


Рис. 2. Суммарные (1, 1'), парциальные выделения хлора (2, 2') и кислорода (3, 3') поляризационные кривые на ОРТА (1 – 3) и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покрытии (1' – 3') в 2М  $\text{NaCl}$  при 293 К.

Анодный потенциал оксидного кобальт-титанового электрода несколько выше ОРТА, однако, следует отметить, что парциальный ток выделения кислорода на предложенном покрытии несколько меньше, чем на ОРТА. Разница анодного потенциала в 40 – 50 мВ объясняется отличиями в механизмах электропроводности  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  и  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -систем [6].

Так как основными анодными процессами в данных условиях являются параллельно протекающий разряд  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ , то безусловный интерес представляет сравнение перенапряжений этих реакций. Перенапряжение выделения хлора на предложенном аноде составляет всего 55 – 60 мВ, для процесса выделения кислорода характерно перенапряжение 120 мВ [7]. Такое существенное различие объясняется конкурентным характером адсорбции  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  на  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -шпинели. Наличие каталитически активной шпинельной фазы, отвечающей составу  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , было доказано рентгенофазным анализом [6]. Почти двукратная разница свидетельствует о высокой электрокаталитической активности оксидного кобальт-титанового покрытия именно в реакции разряда хлорид-ионов. Так как процесс электрохимического синтеза растворов «ак-

тивного хлора» возможен в широком диапазоне концентраций хлорида, были проведены измерения выхода по току основного побочного продукта электролиза – кислорода при концентрации  $\text{NaCl}$  от 0,5 М до 5,3 М и различном содержании  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в активном слое  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анода (рис. 3).

Полученные результаты позволяют утверждать, что в концентрированных растворах (свыше 2 М) выход по току кислорода невелик и практически одинаков для всех электродов. В разбавленных растворах (менее

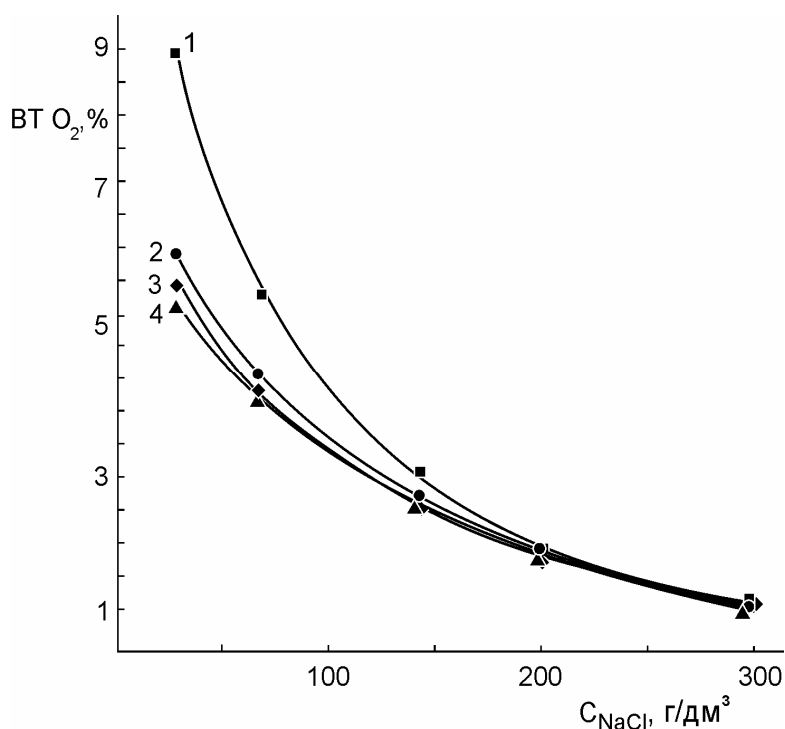


Рис. 3. Зависимость выхода по току кислорода от концентрации  $\text{NaCl}$  на ОРТА (1) и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -покрытии (2, 3, 4) при  $\text{pH} = 5$  и различном содержании  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (мол. %): 2 – 30; 3 – 25; 4 – 21.

2 М NaCl) оксидное кобальт–титановое покрытие имеет более высокую селективность по отношению к реакции выделения хлора и выход по току кислорода на  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноде на 3 – 4 % меньше, чем на ОРТА. Следует также отметить влияние содержания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в покрытии на каталитическую активность анода. Причем увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  заметно уменьшает скорость выделения кислорода при низких концентрациях хлоридов. Подобный эффект наблюдается на  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ - и  $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$ -системах и позволяет управлять электрокаталитической активностью оксидных систем путем изменения содержания компонентов.

**Выводы.** При электролизе хлоридных растворов  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -аноды имеют высокую каталитическую активность и селективность по отношению к реакции выделения хлора. В концентрированных растворах электрокаталитические свойства разработанных электродов близки к свойствам ОРТА, в разбавленных превосходят его. В процессе электрохимического синтеза растворов гипохлорита натрия высокая селективность  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2(\text{RuO}_2/\text{TiO}_2)\text{Ti}$ -анодов сохраняется в диапазоне содержания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  от 30 до 21 мол. %.

**Список литературы:** 1. Калиновский Е.А. Стойкие аноды – одно из звеньев технического прогресса в прикладной электрохимии // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2003. – Т. 34, № 5. – С. 117 – 121. 2. Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 3. – С. 180 – 231. 3. Бровин А.Ю., Тульская Е.Я. Использование оксидных кобальт-титановых анодов в процессах получения водных растворов гипохлорита натрия // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – №. 15. – С. 39 – 42. 4. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П., Ивченко Ю.Н. Активация поверхности отработанного ОРТА оксидами кобальта // Вестник Харьковского Государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 105. – С. 55. 5. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П. Влияние различных факторов на электрохимический синтез дезинфицирующих растворов гипохлорита // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ, 2000. – Вып. 115. – С. 43 – 46. 6. Бровин А.Ю., Коваленко Ю.И. Фазовый состав и удельное электрическое сопротивление активного слоя оксидных кобальт-титановых анодов // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – №. 15. – С. 39 – 42. 7. Бровин А.Ю. Активация поверхности отработанных оксидных рутениево-титановых анодов: Дис. ... кандидата. техн. наук: 05.17.03; – Защищена 27.05.2006; Затв. 11.07.2006. – Харьков, 2005. – 139 с.: ил. – Библиогр.: – С. 117 –132.

Поступила в редколлегию 10.04.08